



## AUSLEGESCHRIFT 1 105 416

M 43903 IVb/12 o

ANMELDETAG: 7. JANUAR 1960

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

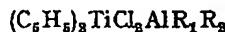
UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 27. APRIL 1961

## 1

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von neuen kristallisierbaren metallorganischen Komplexverbindungen, die Titan und Aluminium enthalten.

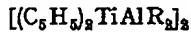
Gelopentadienylreste, Titan und Aluminium enthaltende, kristallisierbare Komplexverbindungen der allgemeinen Formel



in der R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> Alkylreste oder Chloratome bedeuten, wurden bereits beschrieben. In diesen Komplexverbindungen sind stets wenigstens 2 Chloratome vorhanden und die Titan- und Aluminiumatome über Chlorbrücken aneinander gebunden. Die Bindungen, die diese Brückebildung bewirken, sind analog denen, die in anderen elektropositiven Molekülen, z. B. den dimeren Molekülen von Aluminiumtrichlorid und Trimethylaluminium, zu finden sind. In Komplexverbindungen dieser Art liegt das Titan in der dreiwertigen Form vor. Dies wird durch den festgestellten Paramagnetismus bestätigt, der einem Einzelelektron pro Molekül entspricht.

Es wurde nun gefunden, daß es möglich ist, kristallisierbare Komplexverbindungen herzustellen, die nur Titan, Aluminium und organische Reste enthalten. Zum Unterschied von den bereits bekannten Komplexverbindungen sind diese Komplexe frei von Halogenen.

Die neuen kristallisierbaren Komplexverbindungen haben die allgemeine Formel



in der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> einen Cyclopentadienylrest und R einen Alkylrest bedeuten.

Erfundungsgemäß werden diese Komplexverbindungen hergestellt, indem Bis-(cyclopentadienyl)-titanmonochlorid in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel, vorzugsweise Benzol, in Gegenwart von sehr reinem Stickstoff mit einem Überschuß eines Aluminiumtrialkyls, insbesondere Aluminiumtriäthyl, bei einer Temperatur von 50 bis 120° C umgesetzt wird, worauf man das Reaktionsprodukt aus einem Kohlenwasserstofflösungsmittel kристallisiert. Die Reaktion verläuft unter Gasentwicklung und Verfärbung der Lösung von Dunkelgrün nach Rot-violett.

Die Kristallisation kann mehrmals erfolgen, vorzugsweise aus n-Heptan oder n-Hexan, wobei bei Verwendung von Benzol als Lösungsmittel für die Umsetzung dieses vorher entfernt wird.

Bei Verwendung von Triäthylaluminium werden glänzendrote Kristalle, die bei einer Temperatur von 169 bis 170° C unter Zersetzung schmelzen und in aromatischen Kohlenwasserstoffen leicht löslich sind, in guten Ausbeuten isoliert.

Bei der chemischen Analyse dieser Komplexverbindung, bei der Bestimmung des Molekulargewichts durch

Verfahren zur Herstellung von neuen, kristallisierbaren Titan und Aluminium enthaltenden metallorganischen Komplexverbindungen

## Anmelder:

Montecatini Società Generale  
per l'Industria Mineraria e Chimica,  
Mailand (Italien),  
und Dr. Karl Ziegler,  
Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

## Vertreter:

Dr.-Ing. A. v. Kreisler, Dr.-Ing. K. Schönwald,  
Dipl.-Chem. Dr. phil. H. Siebeneicher  
und Dr.-Ing. Th. Meyer, Patentanwälte,  
Köln 1, Deichmannhaus

Beanspruchte Priorität:  
Italien vom 13. Januar 1959

Giulio Natta, Giorgio Mazzanti, Umberto Giannini  
und Sebastiano Cesca, Mailand (Italien),  
sind als Erfinder genannt worden

## 2

Ausfrieren in Benzol und bei der Bestimmung der Äthylreste durch gasvolumetrische Reaktion mit heißem Äthylhexylalkohol wurden die in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Ergebnisse erhalten.

Analyse des Komplexes  $[(C_5H_5)_2AlTi(C_5H_5)_2]_n$ 

| Al, % | Ti, % | C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , %* | Molekulargewicht** |
|-------|-------|------------------------------------|--------------------|
| 10,14 | 17,96 | 22,8                               | 527                |
| 10,14 | 18,6  |                                    |                    |
| 10,52 | 18,37 |                                    |                    |
| 10,25 | 18,2  | 22,085                             | 526,334            |

\* Bestimmt durch Messen des Volumens des durch die Umsetzung mit Äthylhexylalkohol entwickelten Äthans.

\*\* Bestimmt durch Ausfrieren in Benzol.

Die Werte in der vorstehenden Tabelle stimmen mit den Werten überein, die für eine Komplexverbindung der empirischen Formel



berechnet wurden.

Die Tatsache, daß die Cyclopentadienytringe an das Titan gebunden sind, wird durch das Infrarotspektrum und das Röntgenstrahlenbeugungsspektrum dieses Komplexes bestätigt.

Die Strukturformel, die dieser Komplexverbindung nach den bisherigen Erkenntnissen, insbesondere auf Grund der Röntgenanalyse zugeschrieben werden konnte, stimmt mit einer Formel überein, die vier Cyclopentadienylreste enthält, die um zwei aneinander gebundene Titanatome angeordnet sind:



Es ist möglich — wenn auch noch nicht nachgewiesen —, daß die Reste — Al(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> durch direkte Bindungen oder durch Brückenzwischen Aluminim und Titan über die Cyclopentadienytringe an den mittleren Teil des Moleküls gebunden sind.

In jedem Fall würden diese beiden Hypothesen auch mit dem für diese Komplexverbindung festgestellten Diamagnetismus übereinstimmen, dem die Abwesenheit von Einzelelektronen im Molekül entsprechen muß.

Metallorganische Komplexe der gleichen Art, wie sie vorstehend beschrieben wurden, können unter Verwendung verschiedener Trialkylaluminiumverbindungen, wie Trimethyl-, Tripropyl- und Triisobutylaluminium, hergestellt werden.

Diemetallorganischen Komplexverbindungen gemäß der Erfindung weisen besondere und interessante katalytische Eigenschaften bei der Polymerisation von Äthylen, Propylen und anderen Kohlenwasserstoffmonomeren, die eine Vinyldoppelbindung enthalten, auf. Insbesondere können diese Komplexverbindungen von sich aus die Niederdruckpolymerisation von Äthylen zu hochmolekularen, vollständig linearen Polymeren katalysieren, die nach der Röntgenuntersuchung stark kristallin sind und einen hohen Schmelzpunkt aufweisen (134 bis 135°C für die in siedendem n-Heptan unlösliche Fraktion).

Die Komplexverbindungen können ferner die Polymerisation von höheren α-Olefinen katalysieren, wenn sie in Gegenwart von Übergangsmetallhalogeniden, insbesondere festen kristallinen Halogeniden, die in den zur Polymerisation verwendeten Lösungsmitteln unlöslich sind und in denen die Wertigkeit des Übergangsmetalls unterhalb des Maximums liegt, verwendet werden. Beispielsweise wurde festgestellt, daß es möglich ist, Propylen mit Katalysatoren zu polymerisieren, die durch Suspendieren von Titantrichlorid in einer Kohlenwasserstofflösung einer der Komplexverbindungen hergestellt werden.

Ferner wurde überraschenderweise gefunden, daß ein solcher Katalysator in erheblich höherem Maße stereospezifisch ist als viele der bisher für die Polymerisation von Propylen bekannten stereospezifischen Katalysatoren. Während beispielsweise mit aus Aluminiumalkylen und Titantrichlorid hergestellten Katalysatorsystemen Propylenpolymere mit einem Gehalt an isotaktischen Makromolekülen von 80 bis 90% erhalten werden, wurden mit den neuen Katalysatoren Polypropylene hergestellt, deren Anteile an isotaktischen Makromolekülen höher und sogar über 95% lagen.

Die metallorganischen Komplexverbindungen gemäß der Erfindung erfahren keine Veränderung durch organische Substanzen, die ätherischen Sauerstoff enthalten, oder durch tertiäre Amine, wie Triphenylamin, d. h. durch organische Verbindungen, die Atome mit isolierten Elektronen-Dubletten enthalten. Im Gegensatz zu Trialkylaluminium, Dialkylberyllium, den bisher bekannten Aluminium und Titan enthaltenden metallorganischen Komplexverbindungen oder anderen allgemein für die Herstellung von Katalysatoren für die anionische Koordinationspolymerisation verwendeten metallorganischen Verbindungen werden die neuen Komplexverbindungen beispielsweise durch Äther nicht zerstört und bilden keine Ätherate mit ihm.

Diese besondere chemische Stabilität der neuen Komplexverbindungen ermöglicht die Durchführung der Polymerisation von Monomeren, die Vinyldoppelbindungen enthalten, unter Verwendung eines Äthers als Lösungsmittel, während dies bei den bisher für die Polymerisation von α-Olefinen bekannten stereospezifischen metallorganischen Katalysatoren nicht möglich ist. Die unter diesen Bedingungen erhaltenen Polymeren weisen außergewöhnlich hohe Molekulargewichte auf.

Die Komplexverbindungen können auf Grund ihrer außergewöhnlichen Stabilität außerdem für die Polymerisation von gewissen sauerstoffhaltigen Monomeren, wie Alkylmethacrylaten, verwendet werden, deren Polymerisation mit den Katalysatoren, die α-Olefine stereospezifisch polymerisieren, bisher nicht möglich war.

### Beispiel

In einem mit Rührer und Rückflußkühler versehenen 250-cm<sup>3</sup>-Kolben wird eine Lösung von 12,52 g (0,059 Mol) (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiCl in 150 cm<sup>3</sup> Benzol unter Stickstoff mit 20 g (0,175 Mol) Al(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> umgesetzt. Durch Erhitzen auf 80°C wird die Farbe der anfänglich grünen Lösung allmählich rotviolett. Nach 8 stündigem Erhitzen wird das Lösungsmittel unter Vakuum abgedampft. Der feste Rückstand wird erneut in n-Heptan bei 50°C gelöst und durch Kühlung auf -30°C zweimal kristallisiert.

Erhalten werden 7,1 g glänzende stäbchenförmige Kristalle, die in aromatischen Kohlenwasserstoffen leicht löslich sind und einen Schmelzpunkt von 170 bis 171°C haben.

### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von neuen, kristallisierbaren Titan und Aluminium enthaltenden metallorganischen Komplexverbindungen der allgemeinen Formel



in der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> einen Cyclopentadienylrest und R einen Alkyrest bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß man Bis-(cyclopentadienyl)-titanmonochlorid bei Temperaturen zwischen 50 und 120°C in einer Atmosphäre von sehr reinem Stickstoff mit einem Überschuß von Aluminiumtrialkyl, insbesondere Aluminiumtriäthyl, in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel, vorzugsweise Benzol, umsetzt und anschließend das Reaktionsprodukt aus einem Kohlenwasserstofflösungsmittel, vorzugsweise n-Hexan oder n-Heptan, kristallisiert läßt.